

REC'D 01 JUL 2004

WIPO

PCT

PCT/JP 2004/008681

15.06.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 0 5 3 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 0 5 3 9]

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

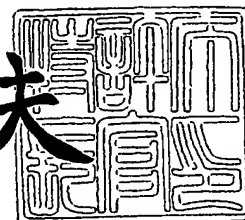
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 8 4 2 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSDK3218

【提出日】 平成15年 6月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 23/00
C30B 29/36
C30B 27/00
H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社
研究開発センター内

【氏名】 小柳 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】 菊地 精一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054634

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722913

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化珪素単結晶の成長方法、炭化珪素種結晶および炭化珪素単結晶

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素単結晶からなる種結晶に、原料炭化珪素からの蒸気ガスを供給し、炭化珪素単結晶を成長させる単結晶製造方法において、種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対し傾けて配置して結晶を成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項2】 炭化珪素単結晶からなる種結晶に、原料炭化珪素からの蒸気ガスを供給し、炭化珪素単結晶を成長させる単結晶製造方法において、低温部の結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対し傾けて配置して、結晶成長の初期において結晶成長速度を0.05mm/hr以下で成長させた後、それ以後は1mm/hr以下の結晶成長速度で成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項3】 前記結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対して4～45°傾けて配置する請求項1又は2に記載の炭化珪素結晶の成長方法。

【請求項4】 種結晶が、炭化珪素単結晶を切断、研磨し、ついで洗浄し、犠牲酸化、HF洗浄による表面処理を行った種結晶である請求項1～3のいずれか1項に記載の炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項5】 炭化珪素単結晶を切断、研磨し、ついで洗浄処理および表面処理された炭化珪素結晶表面が(0001)面あるいは(000-1)面に対し傾いた結晶表面を有することを特徴とする炭化珪素種結晶。

【請求項6】 切断、研磨され、ついで洗浄処理および表面処理された炭化珪素結晶表面が(0001)面あるいは(000-1)面に対して4～45°傾いた請求項4に記載の炭化珪素種結晶。

【請求項7】 結晶表面が(0001)面あるいは(000-1)面に対し4～45°傾いた炭化珪素種結晶を用いて成長させたことを特徴とする炭化珪素単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

光デバイスおよび高耐圧大電力用半導体素子等に使用される炭化珪素単結晶基板を昇華法により結晶成長させる際に、特に高品質単結晶を成長させるための結晶成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭化珪素は、熱伝導度が高く一般的に耐熱性および機械的強度も優れ、放射線にも強いなど物理的、化学的に安定でありかつエネルギーバンドギャップが広い特徴を持つ材料である。特に 6H 型の炭化珪素結晶は室温で約 3 eV の禁制帯幅を持ち、青色発光ダイオードとして用いられる。このため高温下でも使用可能な耐環境素子材料、耐放射線素子材料、電力制御用パワー素子材料、短波長発光素子材料等に利用できる。

【0003】

この炭化珪素単結晶を製造する方法としては、通常炭化珪素粉末を原料として高温下での昇華法が用いられている（例えば特許文献 1 参照）。

炭化珪素単結晶の昇華法による製造においては、不活性ガス雰囲気中で炭化珪素原料粉末を充填した種結晶基板を設置したるつぼを減圧し、装置全体を 1800～2400℃に昇温する。加熱により炭化珪素粉末が分解、昇華することにより発生した昇華化学種（ガス）は成長温度域に保持された種結晶基板表面に到達し、単結晶としてエピタキシャルに成長させる。これにより現在では 3 インチ程度までのウエーハが市販されている。

【0004】

しかし昇温に伴い原料炭化珪素からは結晶成長に寄与する Si、Si₂C、SiC₂、SiC などの蒸気が発生すると同時に、原料などに含まれる不純物の微粒子、結晶性の妨害微粒子等もるつぼ内に浮遊することになる。るつぼ内の原料炭化珪素層に対向させて設けた種結晶基板の成長する単結晶表面に、これら不純物微粒子などが付着することにより単結晶としてエピタキシャルに成長する結晶

にマイクロパイプの発生、結晶転位の原因となっているといわれている。

【0005】

一方、炭化珪素単結晶から種結晶基板を作製するには、研削、洗浄、薬品処理などにより成形加工が行われるが、この種結晶基板表面には加工時に生じた変質層等の外乱が残存している。この加工変質層は炭化珪素が化学的に安定であるため適切なエッチャントが無く除去することが困難となっている。このため通常の昇華法では、種結晶基板表面の結晶欠陥によってマイクロパイプや螺旋転位等といった結晶欠陥が数多く発生してくる原因ともなっている。また、従来の昇華法では自然発生的な核形成により結晶が成長するため結晶の形および結晶面の制御が困難なものとなっていた。

【0006】

このためこれまで昇華法では、種結晶表面の結晶面の選択および成長条件の選択が不適切であったため、成長した単結晶内にマイクロパイプや螺旋転位、小傾角粒界等といった結晶欠陥の種数多く発生することを避けることができなかった。従って現在製造・販売されている炭化珪素ウエーハには数多くの欠陥が存在しており、炭化珪素を基板とする電氣的素子の性能を低下させている。

例えばSiバルク結晶場合は、種結晶に内在する欠陥はネッキングと言う種結晶を一度細くし欠陥を減少させてから口径を拡大し、大口径基板を得る方法を採用してこの問題を克服している。炭化珪素においても結晶欠陥の原因を一つずつ除去するために、Siバルク結晶と同様に、結晶を一度細く絞ってから成長させ欠陥を減らす提案がなされている（特許文献2参照）。

【0007】

しかし炭化珪素場合、この方法では十分に結晶欠陥を低減することができずネッキング処理後においてもなお $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 程度の転位、欠陥が残存することが避けられない。また、単結晶に不純物をわざわざ $10^{19} / \text{cm}^2$ 以上混入することにより、マイクロパイプを低減する提案もなされている（特許文献3参照）。しかし、混入する不純物が炭化珪素単結晶の結晶構造と異なる結晶多形の核となり易く、結晶多形混入の存在が多く発生している。

【0008】

【特許文献1】

特表平3-501118号公報

【特許文献2】

特開平5-319998号公報

【特許文献3】

特開平9-157092号公報

【0009】

【発明の解決しようとする課題】

本発明は、昇華法にて作成された欠陥を有する大口径種結晶を用い結晶成長を行う場合において、結晶の成長過程で新たな欠陥を発生させることなく結晶を成長させ高品質な炭化珪素単結晶を製造する方法の開発を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

[1] 炭化珪素単結晶からなる種結晶に、原料炭化珪素からの蒸気ガスを供給し、炭化珪素単結晶を成長させる単結晶製造方法において、低温部の結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対し傾けて配置して結晶を成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の成長方法、

【0011】

[2] 炭化珪素単結晶からなる種結晶に、原料炭化珪素からの蒸気ガスを供給し、炭化珪素単結晶を成長させる単結晶製造方法において、低温部の結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対し傾けて配置して、結晶成長の初期において結晶成長速度を0.05mm/hr以下で成長させた後、それ以後は1mm/hr以下の結晶成長速度で成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の成長方法、

[3] 前記結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対して4~45°傾けて配置する上記[1]又は[2]に記載の炭化珪素結晶の成長方法、

[4] 種結晶が、炭化珪素単結晶を切断、研磨し、ついで洗浄し、犠牲酸化、

H F 洗浄による表面処理を行った種結晶である上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の炭化珪素単結晶の成長方法、

【0012】

[5] 炭化珪素単結晶を切断、研磨し、ついで洗浄処理および表面処理された炭化珪素結晶表面が (0001) 面あるいは (000-1) 面に対し傾いた結晶表面を有することを特徴とする炭化珪素種結晶。

[6] 切断、研磨され、ついで洗浄処理および表面処理された炭化珪素結晶表面が (0001) 面あるいは (000-1) 面に対して $4 \sim 45^\circ$ 傾いた上記 [4] に記載の炭化珪素種結晶、及び

[7] 結晶表面が (0001) 面あるいは (000-1) 面に対し $4 \sim 45^\circ$ 傾いた炭化珪素種結晶を用いて成長させたことを特徴とする炭化珪素単結晶、を開発することにより上記の課題を解決した。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明による結晶成長装置の一例を図 1. に示す。図 1 をもとに本発明の一実施形態を説明する。図 1 において 1 は真空容器であり石英、ステンレス等高真空を保つ材料で作られている。2 は断熱材、6 は黒鉛るつぼである。結晶成長部となるるつぼ上部には種結晶 4 である炭化珪素種結晶が固定されている。これら黒鉛るつぼ及び断熱材料ハロゲンガスによる精製処理を行った炭素材料を用いるのが好ましい。黒鉛るつぼ 6 の下部には結晶成長に十分な量の炭化珪素原料 5 を貯留できる大きさを有する。るつぼ 6 を加熱するために、るつぼの周囲には高周波加熱コイル 3 が巻かれている。真空容器は 8 を通して真空ポンプにより空気を排気する。また、7 より高純度のアルゴンガスを供給し真空容器内はアルゴン雰囲気減圧状態に保たれる。

【0014】

本発明では図 1 に示す炭化珪素単結晶製造装置を用いて、次のように炭化珪素の結晶成長を行う。炭化珪素単結晶の (0001) 面あるいは (000-1) 面から $4^\circ \sim 45^\circ$ 、好ましくは $7 \sim 30^\circ$ 傾くように、厚さ 0.6 mm 程度に炭化珪素単結晶を切断し研磨を行う。種結晶の最終仕上げとして研磨ダメージを取

り除くために、犠牲酸化、リアクティブイオンエッチング、化学機械研磨等を行う事が望ましい。炭化珪素単結晶としてはアチソン法、レーリー法、昇華法で作られた単結晶が用いられる。

【0015】

傾ける角度は原則として $4 \sim 45^\circ$ である。特に種結晶の結晶多形が6Hの場合はその角度が 7° 以上にするのが望ましく、結晶多形が4Hの場合には 9° 以上がより効果的である。切断方向はどのような方向でも効果が認められるが $11-20$ 方向の再現性が優れている。種結晶の調製方法としては、例えば炭化珪素単結晶を切断研磨し、該結晶切断片を硫酸-過酸化水素、アンモニア-過酸化水素、塩酸-過酸化水素でそれぞれ洗浄を行う。その後 1200°C で表面を酸化し、フッ化水素にて洗浄を行うことにより作製できる。

【0016】

このようにして表面処理された種結晶4を、結晶成長部の黒鉛るつぼ蓋に機械的または接着による接合方法を用いて固定する。炭化珪素原料粉末5を種結晶4に対して対向するように設置した黒鉛るつぼ6を、真空容器1内に置きターボ分子ポンプにて空気を $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ になるまで排気する。その後高純度Arガスにより十分ガス交換を行う。黒鉛るつぼ6の外側にはるつぼを加熱する加熱装置3として例えば高周波コイルが設置されている。この加熱装置3は黒鉛るつぼ6内の炭化珪素原料5を、昇華ガスが発生する、たとえば 2000°C 以上の温度に加熱する装置である。

【0017】

なお、該加熱装置は抵抗加熱方式のもでも良い。また、るつぼを高温状態に維持するために、例えば炭素繊維製断熱材2でカバーしておくことが好ましい。加熱時にはAr雰囲気 700 Torr という環境で、種結晶のある低温の結晶成長部の温度を $1800 \sim 2300^\circ\text{C}$ に加熱し、炭化珪素原料のある高温部の温度は結晶成長部温度より高い $2000^\circ\text{C} \sim 2400^\circ\text{C}$ になるようコイル位置等を調節する。成長初期においてはその成長速度が 0.05 mm/h 以下望ましくは 0.02 mm/h 以下の成長速度で成長させ、該速度で $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚さの成長層を形成する。その後、圧力を徐々に $10 \sim 150 \text{ Torr}$ まで減圧し、 1 m

m/h 以下の成長速度で結晶を成長させる。この成長過程において、必要に応じて窒素やアルミニウムといった不純物を加えても良い。

このように、温度を調整することにより過飽和度を低い状態において成長させることにより核形成を抑制し、また種結晶はオフ角を付けてあるので、結晶欠陥が成長方向に流されて欠陥が低減したものと考えている。成長した結晶は結晶軸が傾いたまま成長するのでウエハーにカットするときは必要に応じて角度の修正は必要である。

【0018】

結晶成長において、種結晶の結晶表面を、(0001) 面あるいは(000-1) 面に対し傾けて配置して結晶を成長させるときは、種結晶の結晶欠陥に基づくものはやむを得ないとしても、他の原因に基づく結晶成長過程における欠陥の発生を極めて少なく抑えることが出来るため、結晶欠陥、転位密度が $5000/\text{cm}^2$ 以下の高品位炭化珪素結晶が得られる。

【0019】

(実施例1)

(0001) 面に対して 7° 傾けて切断した約 1.5 cm^2 の6H-炭化珪素単結晶を種結晶基板(厚さ 0.4 mm)を、硫酸-過酸化水素混合溶液で 110°C 、10分、超純水による流水洗浄5分、アンモニア-過酸化水素混合溶液にて10分、洗浄超純水による流水洗浄5分、塩酸及び過酸化水素混合溶液にて10分、洗浄超純水による流水洗浄5分、さらにHF溶液にて洗浄した。その後、 1200°C で表面を酸化した後再度HF洗浄を行ない種結晶とした。

黒鉛製の内径 50 mm 、深さ 95 mm のるつぽに、炭化珪素原料粉末(昭和電工製#240)を高さ 60 mm になるよう充填した。ついで黒鉛製るつぽ蓋下面に前記種結晶を貼り付け保持した。

【0020】

この蓋をるつぽ開口部に配置し、この黒鉛るつぽ全体を炭素繊維製断熱材で包み、高周波加熱炉内の反応容器にセットした。ガス排出口8より反応管内を $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ に減圧後、不活性ガス導入口7よりアルゴンガスを常圧まで充填した後、再度ガス排出口より $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ まで減圧し反応間内の空気を追

い出した。そして不活性ガス導入口よりアルゴンガスを再度 700 Torr まで充填し、黒鉛るつぼ上部が 2200℃、下部が 2250～2300℃になるまで昇温する。その後ガス排出口よりガスを排出し、アルゴン雰囲気圧力を 79.9 kPa (600 Torr) に減圧した状態で炭化珪素単結晶の成長を 20 時間行った。その後雰囲気圧力をさらに 5.33 kPa (40 torr) まで減圧し引き続き結晶成長を行った。この時の 79.9 kPa (600 Torr) における成長速度は 0.02 mm/h であり、5.33 kPa (40 torr) における成長速度は 0.1 mm/h であった。

得られた結晶を成長方向に対して垂直に切断し、鏡面研磨し、500℃の溶融 KOH に 10 分間浸し、エッチピット観察結果を図 2 (a) に示した。エッチピット密度は著しく少ない結果が得られた。

【0021】

比較のために、(0001) 面を結晶成長面とし、実施例 1 と同様にして結晶成長を行った。得られた結晶を成長方向に対して垂直に切断し、鏡面研磨し、500℃の溶融 KOH に 10 分間浸し、エッチピット観察結果を図 2 (b) に示した。エッチピット密度は著しく、結晶表面を (0001) 面に対して傾けたときに比較して結晶欠陥が極めて多く、傾けることにより結晶の成長過程で発生する転位や小傾角粒界を抑制することができることが確認できた。

【0022】

(実施例 2)

4H-炭化珪素結晶の (000-1) 面に対し 10° 傾いた結晶を種結晶としてるつぼ上部温度が 2150℃、下部温度が 2200～2250℃に設定し、それ以外の条件は実施例 1 と同じ条件で成長を行った。

この場合も、実施例 1 と同様に、傾けないときに比較してエッチピット密度の減少が認められた。また、ポリタイプの混在も無く、結晶表面を傾けることにより結晶の成長過程で発生する転位や小傾角粒界を抑制することができることが確認できた。

【0023】

【発明の効果】

本発明の、炭化珪素単結晶からなる種結晶に、2000℃以上の高温で原料炭化珪素からの蒸気ガスを供給し、炭化珪素単結晶を成長させる単結晶製造方法において、低温部の結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0001)面あるいは(000-1)面に対し傾けて配置して結晶を成長させることにより、結晶の成長過程で発生する転位や小傾角粒界を抑制することができ、欠陥の少ない炭化珪素結晶を得ることが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に使用した結晶成長装置の断面図の1例。

【図2】

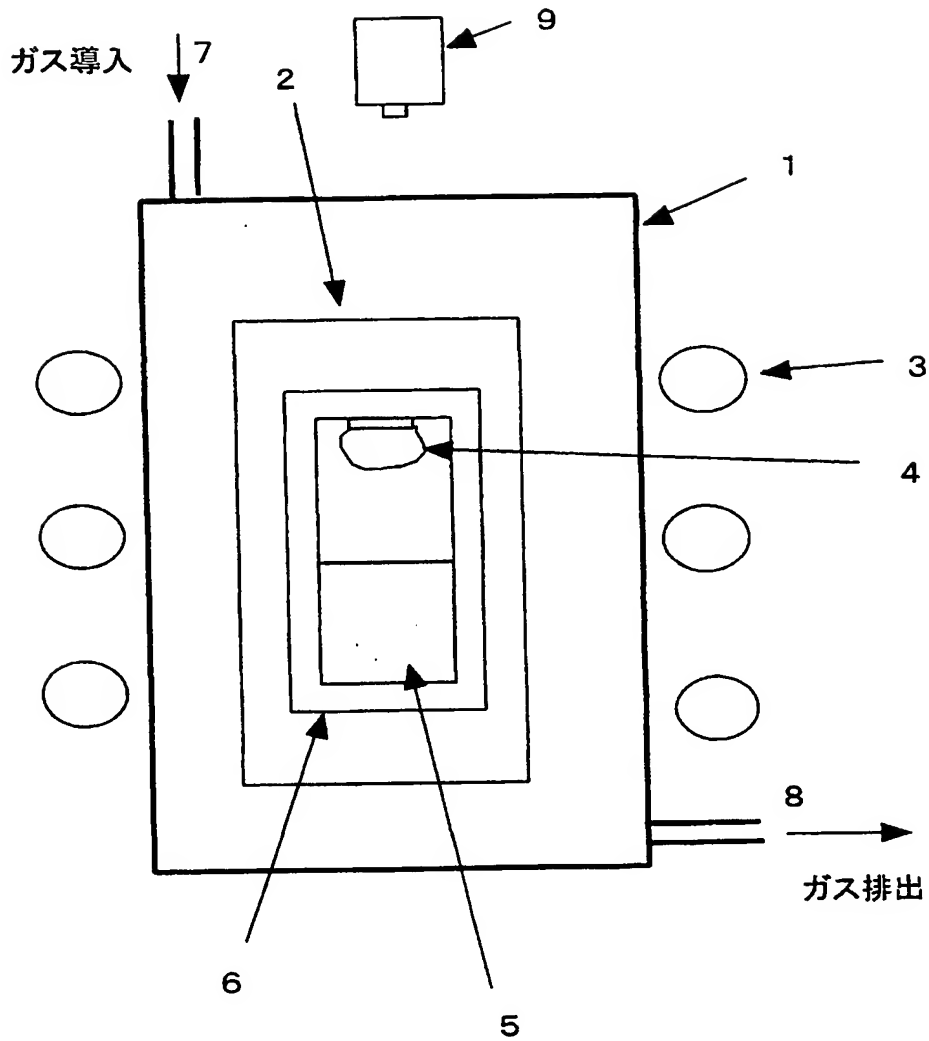
種結晶表面を(0001)面に対し、7°傾けた場合(a)と、(000-1)面を結晶成長面とした場合(b)によるエッチピット観察結果。

【符号の説明】

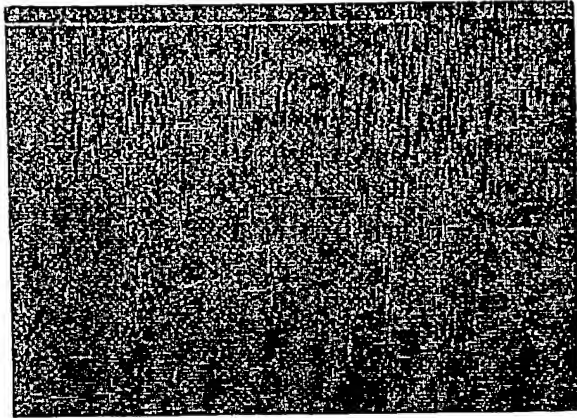
- 1 真空容器
- 2 断熱材
- 3 高周波コイル
- 4 種結晶(結晶成長部)
- 5 炭化珪素原料粉
- 6 黒鉛るつぼ
- 7 ガス導入口
- 8 ガス排出口
- 9 放射温度計

【書類名】 図面

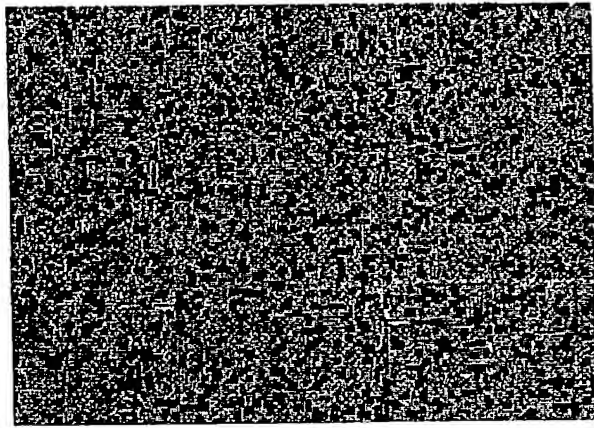
【図 1】



【図 2】



(a) 300 μ



(b) 300 μ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 昇華法にて作成された欠陥を有する大口径種結晶を用い結晶成長を行う場合において、結晶の成長過程で新たな欠陥を発生させることなく結晶を成長させ高品質な炭化珪素単結晶を製造する方法の提供。

【解決手段】 炭化珪素単結晶からなる種結晶に、2 0 0 0℃以上の高温で原料炭化珪素からの蒸気ガスを供給し、炭化珪素単結晶を成長させる単結晶製造方法において、低温部の結晶成長部に種結晶の結晶表面を、(0 0 0 1)面あるいは(0 0 0 - 1)面に対し、4 ~ 4 5°傾けて配置して、結晶成長の初期において結晶成長速度を0. 0 5 mm / h r 以下で成長させた後、それ以後は1 mm / h r 以下の結晶成長速度で成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の成長方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 7 0 5 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.